

T S1/7

1/7/1 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008672761

WPI Acc No: 1991-176782/199124

Prodn. of 4,6-ditert. alkyl resorcinol(s) - by alkylation of resorcinol with alcohol in presence of conc. sulphuric acid, to improve selectivity

Patent Assignee: KORNEEV S M (KORN-I)

Inventor: KORNEEV S M; KOROBITSYN I K; NIKOLAEV V A

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family.

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 1583407	A	19900807	SU 4350542	A	19871019	199124 B

Priority Applications (No Type Date): SU 4350542 A 19871019

Abstract (Basic): SU 1583407 A

The proposed 4,6-ditert. alkyl resorcinols have formula (I), where R is a) H, b) CH₃, c) C₂H₅, d) C₃H₇. Cpds. (I) are produced by alkylation of resorcinol with corresp. alcohol, in presence of 95-98% H₂SO₄ as catalyst, at molar ratio of reagents as 1:(3.0-3.3): (0.45-0.55) and at 60-70 deg.C. The yield of cpds. (I) is 97% as the selectivity 96-99%.

USE/ADVANTAGE - Cpds. (I) find use as antioxidants for aviation fuel, natural rubber resins, vulcanisers, vitamins and as stabilisers of lubricating oils and polymers. Proposed method increases yield of cpds. (I) and improves selectivity, using simplified technology.

Bul.29/7.8.90 (4pp Dwg.No.0/0)

Derwent Class: A60; E14; H06; H07

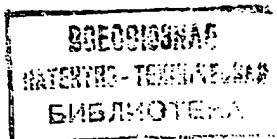
International Patent Class (Additional): C07C-037/14; C07C-039/08

?



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 4350542/34-04
(22) 19.10.87
(46) 07.08.90. Бюл. № 29
(71) ЛГУ
(72) С.М.Корнеев, В.А.Николаев
и И.К.Коробицына
(53) 547.628.1.07 (088.8)
(56) Tetrahedron. 1976, v. 32,
p. 1873-1879.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 4,6-ДИ-ТРЕТ-
АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ
(57) Изобретение относится к диокси-
бензолам, в частности к получению
4,6-ди-трет-алкилрезорцинов ф-лы
 $R-CH_2-(CH_2)_3-C \equiv C-CH-C(CH_3)_2(CH_2R)-C(OH)=CH-C(OH)_2$

2
где R: а) H, б) CH_3 , в) C_2H_5 , г) C_3H_7 ,
которые используются в качестве ан-
тиоксидантов реактивных топлив, анти-
окислителей натурального каучука, ре-
зин, вулканизаторов, витаминов, ста-
билизаторов смазочных масел и полиме-
ров. Цель - повышение селективности
процесса, увеличение выхода целевого
продукта и упрощение технологии. По-
лучение ведут алкилированием резорци-
на спиртом в присутствии 95-98%-ной
 H_2SO_4 (катализатор) при молярном со-
отношении 1: (3,0-3,3): (0,45-0,55) и
60-70°C. Выход 97% при селективности
до 96-99%. 3 табл.

Изобретение относится к способам
получения резорцинов, которые находят
разнообразное применение в различных
областях техники и народного хозяйст-
ва в качестве эффективных антиокси-
дантов реактивных топлив, антиокисли-
телей натурального каучука, резин,
вулканизаторов, витаминов, стабилиза-
торов смазочных масел и полимеров.

Цель изобретения - увеличение вы-
хода целевого продукта, упрощение
технологии, и повышение селективности
процесса.

Пример 1. Получение 4,6-ди-
трет.-бутилрезорцина (Ia).

В колбу емкостью 50 мл помещают
1,1 г (0,01 моль) резорцина, 2,81 мл
(0,03 моль) трет.-бутилового спирта,
нагревают на водяной бане до 60°C и
после растворения резорцина при пере-

мешивании механической мешалкой в
один прием прибавляют 0,25 мл
(0,005 моль) 98%-ной серной кислоты.
Смесь перемешивают при 60°C 40 мин,
добавляют 20 мл воды, осадок отфилт-
ровывают, промывают на фильтре теп-
лой водой (50°C, 3 раза по 20 мл),
высушивают на воздухе, перекристал-
лизуют из петролейного эфира. Вы-
ход 4,6-ди-трет.-бутилрезорцина 2,50 г
(97%).

Примеры 2-7 и 11-16. Полу-
чение 4,6-ди-трет.-бутилрезорцина
(Ia).

Проводят аналогично примеру 1 при
70°C. Соотношение реагентов и выходы
целевых продуктов приведены в табл.1.

Пример 8. Получение 4,6-ди-
трет.-амилрезорцина (Iб).

Реакцию проводят аналогично примеру 1 с использованием 1,1 г (0,01 моль) резорцина, 3,30 мл трет.-амилового спирта (0,03 моль), 0,25 мл (0,005 моль) 98%-ной серной кислоты в течение 35 мин. После высушивания на воздухе целевой продукт (Iб) перекристаллизовывают из петролейного эфира. Выход 4,6-ди-трет.-амилрезорцина 2,53 г (87,0%).

Пример 9. Получение 4,6-ди-трет.-гексилрезорцина (Iв).

Реакцию проводят аналогично примеру 1 с использованием 1,1 г (0,01 моль) резорцина, 3,70 мл (0,03 моль) трет.-гексилового спирта, 0,25 мл (0,005 моль) 98%-ной серной кислоты в течение 35 мин. Легкоплавкий целевой резорцин (Iв) после разбавления реакционной смеси водой экстрагируют петролейным эфиром (3 раза по 25 мл), органические вытяжки промывают теплой водой (30°C, 3 раза по 20 мл), сушат сульфатом натрия, растворитель отгоняют, остаток хроматографируют на силикагеле (15 г, 11 акт., элюент - пентан:эфир = 9:1). Выход 4,6-ди-трет.-гексилрезорцина 2,88 г (92,0%).

Пример 10. Получение 4,6-ди-трет.-гептилрезорцина (Iг).

Реакцию проводят аналогично примеру 1 с использованием 1,1 г (0,01 моль) резорцина, 4,15 мл (0,03 моль) трет.-гептилового спирта, 0,25 мл (0,005 моль) 98%-ной серной кислоты в течение 40 мин. Легкоплавкий целевой продукт (Iг) после разбавления реакционной смеси водой экстрагируют четыреххлористым углеродом (3 раза по 25 мл), органические вытяжки промывают теплой водой (3 раза по 20 мл, 30°C), сушат безводным сульфатом

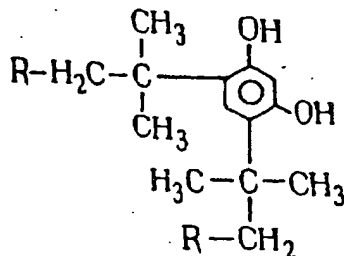
магния, растворитель отгоняют, остаток хроматографируют на силикагеле (15 г, 11 акт., элюент - пентан:эфир = 9:1). Выход 4,6-ди-трет.-гептилрезорцина 2,92 г (85,0%).

Константы, результаты элементного анализа, спектральные характеристики полученных 4,6-ди-трет.-алкилрезорцинов (Iа-г) приведены в табл. 2 и 3.

Таким образом предлагаемый способ позволяет повысить выход целевого продукта до 97%, селективность до 96-99%, сократить время процесса примерно в 2 раза, и уменьшить отходы производства за счет сокращения количества кислотного катализатора.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения 4,6-ди-трет.-алкилрезорцинов общей формулы



где R - а) H; б) CH₃; в) C₂H₅; г) C₃H₇, алкилированием резорцина спиртом в присутствии кислотного катализатора при повышенной температуре с последующим выделением продукта, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности процесса, увеличения выхода целевого продукта и упрощения технологии, в качестве катализатора используют 95-98%-ную серную кислоту при молярном соотношении резорцин:спирт:серная кислота 1:3,0-3,3:0,45-0,55, а реакцию проводят при 60-70°C.

Т а б л и ц а 1

При- мер	Условия проведения реакции					Выход 4,6- ди-трет.- алкилрезор- цина, г(%)	Селектив- ность ре- акции по- лученных 4,6-ди- трет.-ал- килрезор- цинов, %
	Темпе- рату- ра ре- акции, °C	Концент- рация серной кислоты, %	Соотношение реагентов, г (моль)				
			Резорцин	Спирт	Кислота		
1	60	98	1,1 (0,01)	2,81 (0,03)	0,25 (0,005)	45 (97,0)	99,0
2	70	98	1,1 (0,01)	2,81 (0,03)	0,25 (0,005)	2,49 (96,5)	99,0
3	70	98	1,1 (1,01)	2,34 (0,025)	0,25 (0,005)	1,32 (51,2)	19,2
4	70	98	1,1 (0,01)	3,74 (0,04)	0,25 (0,005)	1,92 (74,4)	53,6
5	70	98	1,1 (0,01)	3,7 (0,04)	0,05 (0,001)	0,90 (34,9)	20,0
6	70	98	1,1 (0,01)	2,81 (0,03)	0,125 (0,0025)	2,40 (93,0)	90,2
7	70	98	1,1 (0,01)	3,09 (0,033)	0,275 (0,0055)	2,49 (96,5)	99,0
8	60	98	1,1 (0,01)	3,3 (0,03)	0,25 (0,005)	2,53 (87,0)	96,0
9	80	98	1,1 (0,01)	3,7 (0,03)	0,25 (0,005)	2,88 (92)	98,3
10	60	98	1,1 (0,01)	4,15 (0,03)	0,25 (0,005)	2,92 (85,0)	96,3
11	70	95	1,1 (0,01)	2,91 (0,03)	0,25 (0,005)	95,5	98,3
12	70	96,5	1,1 (0,01)	2,81 (0,03)	0,25 (0,005)	2,48 (96,2)	98,8
13	70	98,0	1,1 (0,01)	2,81 (0,03)	0,225 (0,005)	2,45 (95,0)	98,7
14	70	98,0	1,1 (0,01)	2,81 (0,03)	0,235 (0,0047)	2,47 (95,7)	98,7
15	70	98,0	1,1 (0,01)	2,95 (0,0315)	0,25 (0,005)	2,45 (94,9)	97,5
16	65	98,0	1,1 (0,01)	2,81 (0,03)	0,25 (0,005)	2,49 (96,5)	99,0

Т а б л и ц а 2

Соеди- нение	Выход, %	Т.пл., °C (раствори- тель)	Найдено, %		Брутто-фор- мула	Вычислено, %	
			С	Н		С	Н
Ia	97,0	124-125 (Возгон)	75,72	10,15	$C_{16}H_{24}O_2$	75,63	9,97
Iб	87,0	69,5-70,5 (Пентан)	75,78	10,43	$C_{16}H_{26}O_2$	76,75	10,47
Iв	92,0	40,0-42,0 (Возгон)	76,60	10,28	$C_{18}H_{30}O_2$	77,65	10,86
Iг*	85,0	36,5-37,5 (Возгон)	76,24	10,22	$C_{20}H_{34}O_2$	78,38	11,18
			77,10	10,61			
			76,93	10,97			
			78,56	11,45			
			78,26	11,40			

* n_D²⁰ 1,5084.

Т а б л и ц а 3

Соединение	ПМР-спектр*, мд. (константа взаимодействия протонов, Гц)
1	2
Ia	1,32 с., 18H (2 - t-Bu); 4,69 с., 2H (2 - OH); 5,81 с., 1H (CH ₂ OH); 7,17 с., 1H (CH ₂ COH)
Iб	0,63 т., 6H (2=CH ₂ CH ₃ , 7,4); 1,30 с., 12H (4-CH ₃); 1,76 кв., 4H (2-CH ₂ CH ₃ , $\gamma = 7,4$); 4,65 мс., 2H (2-OH); 5,94 с., 1H (CH ₂ OH); 7,00 с., 1H (CH ₂ COH)
Iв	0,69 - 1,79 м., 14H (2-CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1,31 с., 12H (4-CH ₃); 4,71 мс., 2H (2-OH); 5,89 с., 1H (CH ₂ OH); 6,95 с., 1H (CH ₂ COH)
Iг	0,60 - 1,90 м., 18H (2-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃); 1,31 с., 12H (4-CH ₃); 4,96 мс., 2H (2-OH); 5,82 с., 1H (CH ₂ OH); 6,95 с., 1H (CH ₂ COH)

* ПМР-спектры записаны на приборе Tesla BS567A, рабочая частота 100 МГц, растворитель CCl₄, концентрация 15%.

Составитель Н.Гозалова

Редактор Н.Яцола

Техред М.Ходанич

Корректор Т.Палий

Заказ 2229

Тираж 338

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина, 101